

ALKENYL-TERMINATED (METH)ACRYLIC POLYMER AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP9272715
Publication date: 1997-10-21
Inventor: KITANO KENICHI; KUSAKABE MASATO
Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- **international:** C08F8/00; C08L33/06; C08L83/04
- **european:**
Application number: JP19970025641 19970207
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP9272715

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a (meth)acrylic polymer into the terminals of which alkenyl groups are introduced through only C-C bonds in a high ratio by reacting a (meth)acrylic polymer having a specified terminal structure with an organometallic compound having an alkenyl group.
SOLUTION: This invention provides a (meth)acrylic polymer having a terminal represented by formula I (R<1> is hydrogen or methyl; R<2> is a 1-20C alkyl, an aryl or an aralkyl; and R<3>, R<4> and R<5> are each hydrogen, a 1-10C alkyl, an aryl or an aralkyl). This polymer is produced by preparing a (meth)acrylic polymer having a terminal structure represented by formula II (R<1> and R<2> are each as defined above; and X is chlorine, bromine or iodine) by a polymerization process comprising using an organohalogen compound or a halogenated sulfonyl compound as the initiator and using a metal complex having group 8, 9, 10 or 11 element in the periodic table as the central atom as the catalyst and reacting the prepared polymer with an organometallic compound having an alkenyl group.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272715

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/00	M F X		C 0 8 F 8/00	M F X
C 0 8 L 33/06	L J E		C 0 8 L 33/06	L J E
	L R Q		83/04	L R Q
// C 0 8 F 20/12	M L Y	7824-4 J	C 0 8 F 20/12	M L Y

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平9-25641

(22) 出願日 平成9年(1997)2月7日

(31) 優先権主張番号 特願平8-22233

(32) 優先日 平8(1996)2月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鯨淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 北野健一

神戸市垂水区塩屋町6丁目31-17

(72) 発明者 日下部 正人

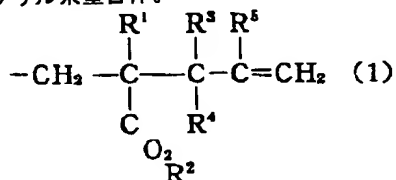
神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鯨淵化学工業総合研究所神戸研究所内

(54) 【発明の名称】 末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】炭素-炭素結合のみにより、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体およびその製造法、ならびにそれらを用いた硬化性組成物を提供する。

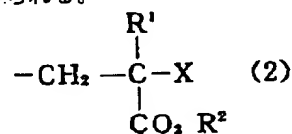
【解決手段】一般式1で表される末端基を有する(メタ)アクリル系重合体。



(式中、R¹は水素またはメチル基、R²は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、R³、R⁴およびR⁵は水素、または炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基。)

この重合体は有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒

として用いる重合方法によって、一般式2で表される末端基を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、アルケニル基を有する有機金属化合物を反応させることにより得られる。

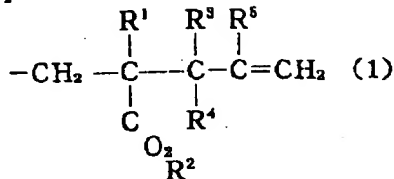


(式中、R¹、R²は上記に同じ。Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式1で示される末端を有する（メタ）アクリル系重合体。

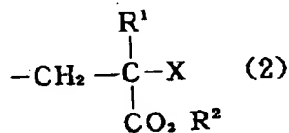
【化1】



（式中、R¹は水素またはメチル基、R²は炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、R³、R⁴およびR⁵は水素、または炭素数1～10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基で互いに同じでも異なってもよい。）

【請求項2】 有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって、一般式2で示す末端構造を有する（メタ）アクリル系重合体を製造し、さらに、アルケニル基を有する有機金属化合物を反応させることを特徴とする、一般式1で示される重合体の製造方法。

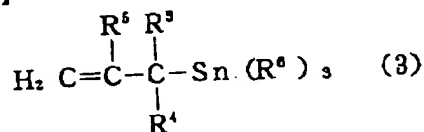
【化2】



（式中、R¹、R²は上記に同じ。Xは塩素、臭素、またはヨウ素）

【請求項3】 アルケニル基を有する有機金属化合物が一般式3で示される有機錫化合物であることを特徴とする請求項2記載の製造方法。

【化3】



（式中、R³、R⁴およびR⁵は上記に同じ。R⁶は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基）

【請求項4】 （A）請求項2または3記載の方法で得られる末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体、（B）ヒドロシリル基含有化合物、を含有する硬化性組成物。

【請求項5】 （A）成分の末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の分子量が500～50000の範囲にある請求項4記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端に官能基、具体的には、アルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体、該重合体の製造方法、ならびに該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に官能基としてアルケニル基を有する重合体は、適当な硬化剤と組み合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。例えば、末端にアルケニル基を有する重合体は、硬化剤としてヒドロシリル基含有化合物を用いることにより、あるいは光反応を利用することにより架橋硬化する。

【0003】このような、アルケニル基を末端に有する重合体の主鎖骨格として、ポリエチレンオキサイド等のポリエーテル系重合体、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロブレン、あるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【0004】ビニル系重合体の中でも、（メタ）アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、架橋性官能基としてアルケニル基を側鎖に有する（メタ）アクリル系重合体は高耐候性の塗料等に利用されている。

【0005】（メタ）アクリル系重合体は、主鎖骨格が炭素—炭素結合のみからなり、高い耐候性を示す。（メタ）アクリル系重合体の分子鎖末端に、アルケニル基を導入することができれば、側鎖にアルケニル基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。特開平5-255415には連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、両末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が、また、特開平5-262808には、ヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の合成法が開示されているが、これらの方法では、両末端に確実にアルケニル基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。両末端に確実にアルケニル基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。さらに、これらの製造方法により得られる（メタ）アクリル

系重合体は、連鎖移動剤により、主鎖骨格中にヘテロ原子が導入されてしまう。

【0006】

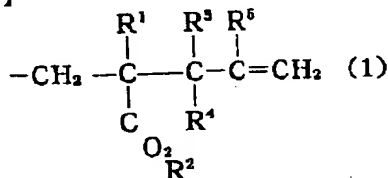
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ヘテロ原子を介することなく、炭素-炭素結合のみにより、末端にアルケニル基が導入されており、かつ、従来の方法に比較して高い比率で、末端にアルケニル基を導入できる(メタ)アクリル系重合体およびその製造法、ならびにそれらを用いた硬化性組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】ヘテロ原子を介することなく、直接、炭素-炭素結合のみにより分子鎖末端にアルケニル基が結合する(メタ)アクリル系重合体は、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体である。

【0008】

【化4】

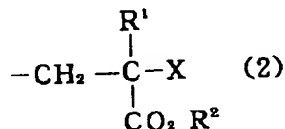


(式中、R¹は水素またはメチル基、R²は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、R³、R⁴およびR⁵は水素、または炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基で互いに同じでも異なってもよい。)

末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、まず、有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホン化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって、一般式2で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、アルケニル基を有する有機金属化合物を反応させることにより得られる。

【0009】

【化5】

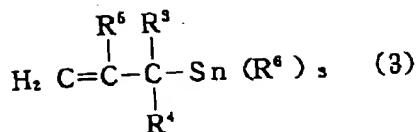


(式中、R¹、R²は上記に同じ。Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

アルケニル基を有する有機金属として、例えば、一般式3で示される有機錫化合物が挙げられる。

【0010】

【化6】



(式中、R³、R⁴およびR⁵は上記に同じ。R⁶は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基)

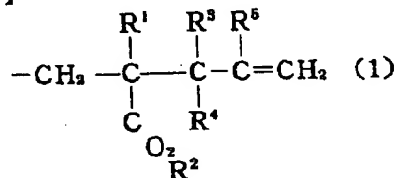
このような方法で得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物は、(A)末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物、を含むものである。

【0011】

【発明の実施の形態】一般式1で示される、末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体は、ヘテロ原子を介することなく、直接、炭素-炭素結合のみにより、アルケニル基が重合体の末端に結合していることを特徴とする。

【0012】

【化7】



(式中、R¹は水素またはメチル基、R²は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、R³、R⁴およびR⁵は水素、または炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基で互いに同じでも異なってもよい。)

この(メタ)アクリル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル等である。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。また、必要に応じてスチレンや

α -メチルスチレン、アクリロニトリル等の他のビニル系モノマーを共重合させることはなんら差し支えない。

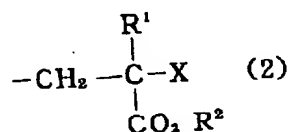
【0013】アルケニル基の構造には特に制約はないが、式1中のR³、R⁴およびR⁵の具体例を示すならば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、等が挙げられるが、R³、R⁴およびR⁵がすべて水素のものが好ましい。

【0014】末端へのアルケニル基の導入化率は60%以上、さらには70%以上、とくに80%以上が好ましい。

【0015】末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、まず、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって、一般式2で示す構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、アルケニル基を有する有機金属化合物を反応させることにより製造される。

【0016】

【化8】



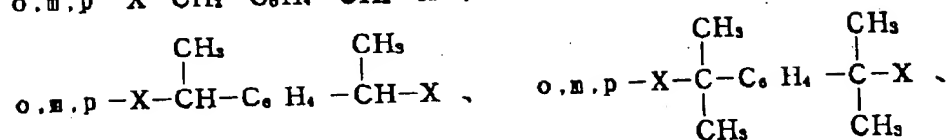
(式中、R¹は水素またはメチル基、R²は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)
末端にハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体の製

造法としては例えば、ハロゲン化物を連鎖移動剤(テロゲン)として用いる重合において、四塩化炭素や四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等を用いる方法が利用されてきた。しかし、この方法では分子量や分子量分布の規制が困難であると同時に、両末端に確実にハロゲンを導入することも困難である。

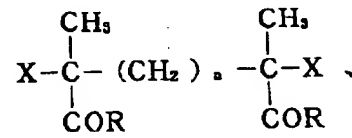
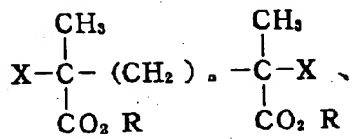
【0017】この方法に対し、最近研究されているリビングラジカル重合を用いると、末端にハロゲンが高い比率で導入される(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866,あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)。これらの方法はラジカル重合でありながら重合がリビング的に進行するため、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量をコントロールすることができると同時に、重合条件を適切に選択することによって分子量分布の狭い(Mw/Mn=1.1~1.5)重合体を得られる。

【0018】このリビングラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 α 位にハロゲンを有するエステルや、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。この重合方法を用いて架橋性の(メタ)アクリル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、

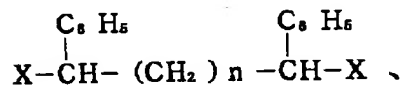
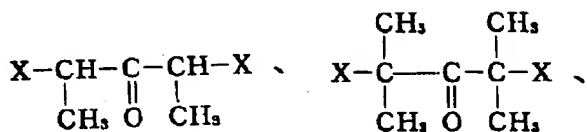
【化9】



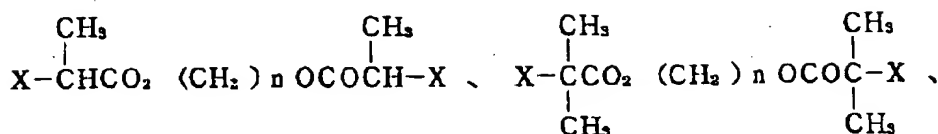
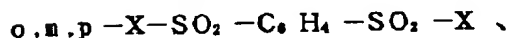
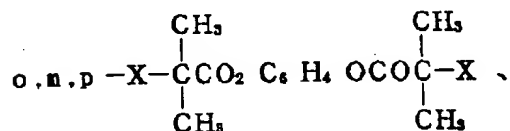
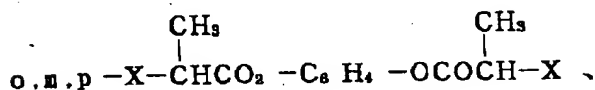
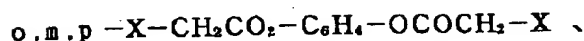
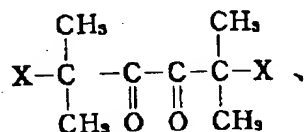
(式中、C₆H₅はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～2.0の整数)


$$\text{X}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{X} \quad , \quad \text{X}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{X} \quad ,$$


(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【0019】触媒としては、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を用いられる。金属種としては特に1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄が好適である。具体的に例示するならば、銅化合物として、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、2, 2'-ビピリジル、およびその誘導体、1, 10-フェナントロリン、およびその誘導体等の配位子が添加される。また、金属種として2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も好適であり、触媒活性を高めるためにトリアルコキシアルミニウム等のアルミニウム化合物が添加される。さらに、2価の塩化鉄のトリストリフェニルホスフィン錯体 ($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) も触媒として好適である。これらの重合方法を用いると、理想的にはすべての高分子鎖の停止末端にハロゲン

【00-20】重合は無溶剤または各種の溶剤中で行うことができる。また、重合は室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは50～150℃である。

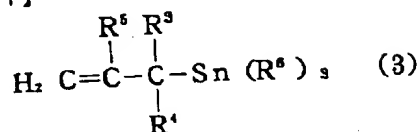
【0021】末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、上記の重合で得られる、末端にハロゲン基を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンをアルケニル基に変換することによって得られる。

【0022】そのような方法として、一般式2で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体に対し、アルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させて、ハロゲンをアルケニル基に変換する方法が挙げられる。このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に一般式2のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅が好ましい。アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はない。

が、一般式3で示される化合物が好ましい。

【0023】

【化11】



(式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は上記に同じ。 R^6 は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基)

式3の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ(n-オクチル)錫、アリルトリ(シクロヘキシル)錫等が例示される。一般式3で示されるアルケニル基含有有機錫化合物は、一般式2の末端ハロゲンとラジカル機構で反応するので、(メタ)アクリル系モノマーの重合途中で添加してもよいし、一般式2の末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を一旦単離してからあらためて反応させてもよい。後者の場合、反応は加熱のみによっても進行するが、反応を促進させるために触媒として、ラジカル開始剤、もしくは、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を加えてもよい。

【0024】ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシリン、ジクミルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、m-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-tert-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカ

ーボネート、1, 1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【0025】金属種としては特に1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄が好適である。具体的に例示するならば、銅化合物として、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等が用いられる。この際、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル、およびその誘導体、1, 10-フェナントリン、およびその誘導体等の配位子が添加される。また、金属種として2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も好適であり、触媒活性を高めるためにトリアルコキシアルミニウム等のアルミニウム化合物が添加される。さらに、2価の塩化鉄のトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。

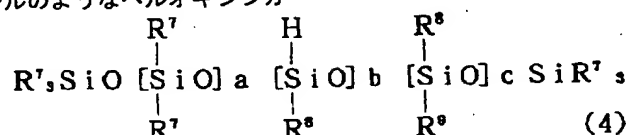
【0026】上記の方法で得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、これを主剤とする硬化性組成物にすることができる。

【0027】硬化性組成物は、(A)末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物、を含有するものである。

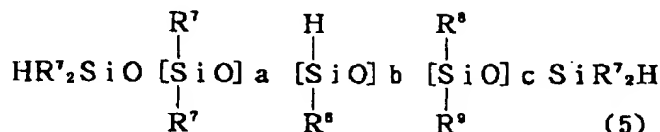
【0028】(A)成分の、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いてもよい。また、その分子量については特に制限はないが、500~50000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、(メタ)アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、50000以上であると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0029】(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。すなわち、一般式4または5で表される鎖状ポリシロキサン

【化12】



【化13】

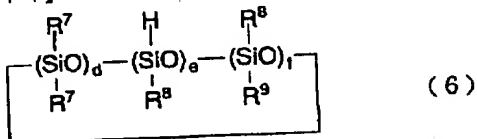


(式中 R^7 および R^8 は炭素数1~6のアルキル基、また

は、フェニル基、 R^9 は炭素数1~10のアルキル基ま

たはアルキル基、 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ の整数を示す)、
一般式 6 で表される環状シロキサン

【化 14】



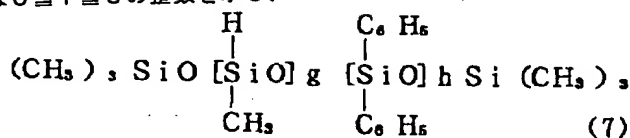
(式中 R^7 、 R^8 および R^9 は上記に同じ。 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を示し、

かつ $3 \leq d + e + f \leq 10$ である) を用いることができる。

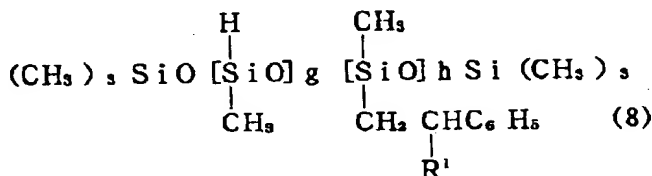
【0030】これらは単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも (メタ) アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する、一般式 7、8 で示される鎖状シロキサンや、一般式 9、10 で示される環状シロキサンが好ましい。

【0031】

【化 15】

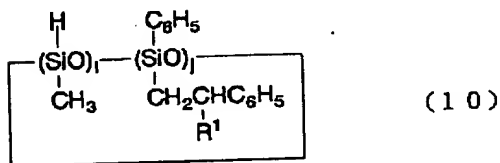
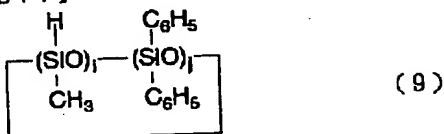


【化 16】



(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数、 C_6H_5 はフェニル基を示す)

【化 17】



(式中、 R^1 は上記に同じ。、 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i + j \leq 10$ である整数、 C_6H_5 はフェニル基)

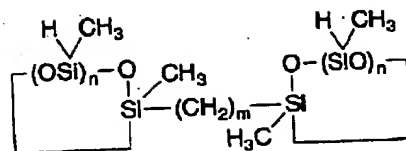
(B) 成分の少なくとも 2 個以上のヒドロシリル基を有する硬化剤としてはさらに、分子中に 2 個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、式 4 ~ 10 に示したヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒド

ロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に 2 個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O, O'-ジアリルビスフェノール A、3, 3'-ジアリルビスフェノール A 等のエーテル系化合物、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

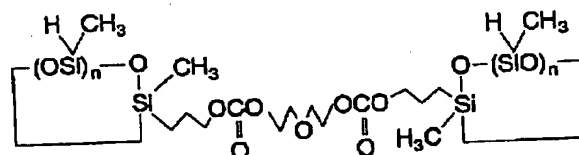
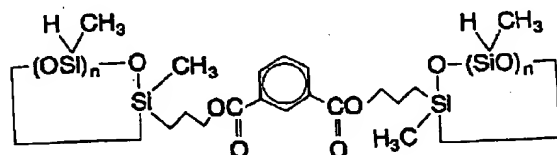
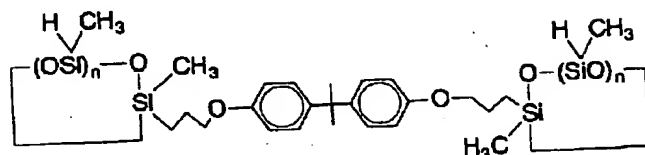
【0032】式 4 ~ 10 に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには (A) 成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0033】

【化 18】



(nは2~4の整数、mは5~10の整数)



重合体 (A) と硬化剤 (B) は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきの強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。重合体 (A) と硬化剤 (B) との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。ラジカル開始剤としては特に制限はなく、すでに記載したものを好適に用いることができる。また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限

はないが、(A) 成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8} \text{mol}$ の範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{mol}$ の範囲で用いるのがよい。 10^{-8}mol より少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1}mol 以上用いないのが好ましい。

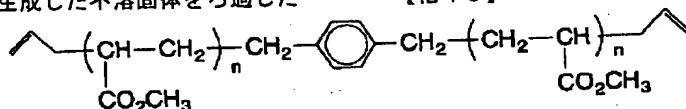
【0034】本発明の2成分(A)、(B)、および必要に応じてヒドロシリル化触媒を混合し硬化させれば、発泡等の現象を伴うことなく、深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で10秒~24時間硬化するのがよい。特に $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の高温では10秒~1時間程度の短時間で硬化するものも得られる。硬化物の性状は用いる(A)成分の重合体および(B)成分の硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。本組成物から得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。

【実施例】以下に、この反応の具体的な実施例を示すが、この反応は、下記実施例に限定されるものではない。

【0035】実施例1

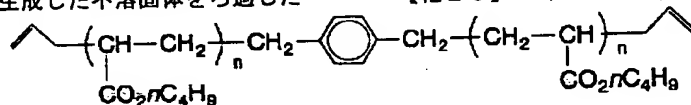
30mLの耐圧ガラス反応器に、アクリル酸メチル(5

mL、4.78g、55.6mmol)、 α, α' -ジプロモ-p-キシレン(292mg、1.11mmol)、臭化第一銅(159mg、1.11mmol)、2,2'-ビピリジル(518mg、3.3mmol)、および酢酸エチル(4mL)、アセトニトリル(1mL)を仕込み、真空脱揮を2回行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130°Cに加熱し、2.7時間反応させた。室温に冷却した後、アリルトリブチル錫(0.82mL、2.66mmol)を添加し、80°Cで6時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した



実施例2

30mLの耐圧ガラス反応器に、アクリル酸ブチル(5mL、4.47g、34.9mmol)、 α, α' -ジプロモ-p-キシレン(180mg、0.685mmol)、臭化第一銅(98mg、0.685mmol)、2,2'-ビピリジル(212mg、1.37mmol)、および酢酸エチル(4mL)、アセトニトリル(1mL)を仕込み、10分以上、窒素を吹き込み、溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130°Cに加熱し、1時間反応させた。室温に冷却した後、アリルトリブチル錫(0.51mL、1.64mmol)を添加し、130°Cで1時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した



実施例3

硬化物の作成

次に、実施例2で精製されたポリ(アクリル酸ブチル)と、下式に示す多価ハイドロジェンシリコン化合物、および、0価白金の1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン錯体(8.3×10⁻⁹mol/Lキシレン溶液)をよく混合した。多価ハイドロジェンシリコン化合物の使用量は、重合体のアルケニル基とハイドロジェンシリコン化合物のヒドロシル基がモル比で1/1.2となる量、また、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で10⁻³当量とした。

【0038】このようにして得られた組成物の一部を1

後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去した。粗生成物を少量のアセトンに溶かし、ヘキサンで再沈殿を2回行い、下式に示す両末端にアルケニル基を有するポリアクリル酸メチルを得た(収量2.80g)。重合体の数平均分子量はGPC測定により(ポリスチレン換算)により7000、分子量分布は1.26であった。また、オリゴマー1分子当りに導入されたアルケニル基は、¹H NMR分析より、1.7個であった。

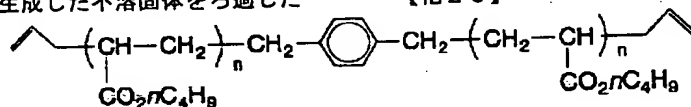
【0036】

【化19】

後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にアルケニル基を有するポリアクリル酸ブチルを得た(収量4.48g)。粗生成物をトルエンに溶解し、重合体と等量の珪酸アルミ(協和化学製：キヨワード700PEL)を添加して2時間攪拌し、重合体中の微量不純物を除去した。精製された重合体の数平均分子量はGPC測定により(ポリスチレン換算)により6300、分子量分布は1.57であった。また、オリゴマー1分子当りに導入されたアルケニル基は、¹H NMR分析より、2.17個であった。

【0037】

【化20】



30°Cのホットプレート上で硬化試験を行い、ゲル化時間を測定すると、25分であった。また、残りの組成物を減圧下に脱気し、型枠に流し込んで加熱硬化させ、ゴム状の硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、40%であった。

【0039】

【発明の効果】本発明の(メタ)アクリル系重合体は、ヘテロ原子を介することなく、炭素-炭素結合のみにより、分子鎖末端にアルケニル基が導入されており、また該アルケニル基を高い比率で有するため、硬化特性の優れた硬化物を得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年2月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項5

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項5】 (A) 成分の末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の分子量が500~50000の範囲にある請求項4記載の硬化性組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】この方法に対し、最近研究されているリビングラジカル重合を用いると、末端にハロゲンが高い比率で導入される(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)。これらの方法はラジカル重合でありながら重合がリビング的に進行するため、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量をコントロールすることができると同時に、重合条件を適切に選択することによって分子量分布の狭い($M_w/M_n=1.1\sim1.5$)重合体を得られる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-272715
 (43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
 C08L 33/06
 C08L 83/04
 // C08F 20/12

(21)Application number : 09-025641

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 07.02.1997

(72)Inventor : KITANO KENICHI
 KUSAKABE MASATO

(30)Priority

Priority number : 08 22233

Priority date : 08.02.1996

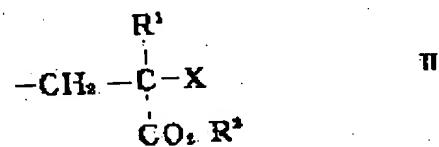
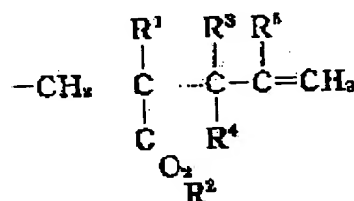
Priority country : JP

(54) ALKENYL-TERMINATED (METH)ACRYLIC POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a (meth)acrylic polymer into the terminals of which alkenyl groups are introduced through only C-C bonds in a high ratio by reacting a (meth)acrylic polymer having a specified terminal structure with an organometallic compound having an alkenyl group.

SOLUTION: This invention provides a (meth)acrylic polymer having a terminal represented by formula I (R¹ is hydrogen or methyl; R² is a 1-20C alkyl, an aryl or an aralkyl; and R³, R⁴ and R⁵ are each hydrogen, a 1-10C alkyl, an aryl or an aralkyl). This polymer is produced by preparing a (meth)acrylic polymer having a terminal structure represented by formula II (R¹ and R² are each as defined above; and X is chlorine, bromine or iodine) by a polymerization process comprising using an organohalogen compound or a halogenated sulfonyl compound as the initiator and using a metal complex having group 8, 9, 10 or 11 element in the periodic table as the central atom as the catalyst and reacting the prepared polymer with an organometallic compound having an alkenyl group.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

• NOTICES •

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

radical content compound.

[Claim 5] (A) The hardenability presentation living thing according to claim 4 which has the molecular weight of the acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end of a component (meta) in the range of 500-50000.

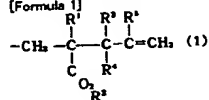
[Translation done.]

CLAIMS

[Claim (a)]

[Claim 1] The acrylic polymer which has the end shown by the general formula 1 (meta).

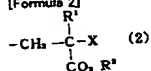
[Formula 1]



(Among the formula, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group, or the aralkyl radical may differ from R³, R⁴, and R⁵, even if R¹ is mutually (hydrogen or a methyl group, and R²) the same as hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-10, an aryl group, or an aralkyl radical.)

[Claim 2] The manufacture approach of the polymer shown by the general formula 1 which manufactures the acrylic polymer which has the end structure which shows an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound by the general formula 2 with the polymerization method using the metal complex which uses an initiator, the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal as a catalyst (meta), and is characterized by making the organometallic compound which has an alkenyl radical react further.

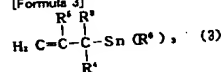
[Formula 2]



(R¹ and R² are the same as the above among a formula.) X is chlorine, a bromine, or iodine.

[Claim 3] The manufacture approach according to claim 2 characterized by being the organic tin compound in which the organometallic compound which has an alkenyl radical is shown by the general formula 3.

[Formula 3]



(R³, R⁴, and R⁵ are the same as the above among a formula.) R⁶ is the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1-10.

[Claim 4] (A) The acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end obtained by the approach according to claim 2 or 3 (meta), the hardenability constituent containing (B) hydrosilyl

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eije?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2005/11/17

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eije?u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl... 2005/11/17

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hardenability constituent which used for the end and the manufacture approach of a functional group, the acrylic polymer which specifically has an alkanyl radical (meta), and this polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polymer which has an alkanyl radical as a functional group at the end constructs a bridge by combining with a suitable curing agent, and giving the hardened material which was [endurance / thermal resistance,] excellent is known. For example, the polymer which has an alkanyl radical at the end carries out bridge formation hardening using a hydrosilyl radical content compound as a curing agent, or by using the photoreaction.

[0003] As a principal chain frame of a polymer which has such an alkanyl radical at the end, polyester system polymers, such as hydrocarbon system polymers, such as polyether system polymers, such as polyethylene oxide, a polyisobutylene, polybutadiene, polyisoprene, polymers, such as those hydrogenation objects, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and the poly caprolactone, etc. are illustrated, and it is used for various applications based on the principal chain frame and the bridge formation format.

[0004] Also in the vinyl system polymer, the acrylic (meta) polymer has the property which is not acquired in the above-mentioned polyether system polymers, such as high weatherability and transparency, a hydrocarbon system polymer, or a polyester system polymer, and the acrylic polymer which has an alkanyl radical in a side chain as a cross-linking functional group (meta) is used for the coating of high weatherability etc.

[0005] (Meta) A principal chain frame consists only of carbon-carbon bonding, and an acrylic polymer shows high weatherability. (Meta) If an alkanyl radical can be introduced into the chain end of an acrylic polymer, the hardened material which excelled [side chain] in hardened material physical properties as compared with what has an alkanyl radical can be obtained.

Therefore, although the manufacturing method has been examined by the researcher of the former many, it is not easy to manufacture them industrially. Use alkanyl radical content disulfide for JP,5-255415A as a chain transfer agent. The synthesis method of the acrylic polymer which has an alkanyl radical in both ends (meta) again to JP,5-262808A. Although the synthesis method of the acrylic polymer which compounds the acrylic polymer which has hydroxyl in both ends (meta) using the disulfide which has hydroxyl, and has an alkanyl radical in both ends further using the reactivity of hydroxyl (meta) is indicated by these approaches, it is difficult to introduce an alkanyl radical into both ends certainly, and the hardened material which has a satisfactory property cannot be obtained. A chain transfer agent must be certainly used for an introductory sake for an alkanyl radical in large quantities to both ends, and it is a production process top problem. Furthermore, as for the acrylic polymer obtained by these manufacture approaches (meta), a hetero atom will be introduced by the chain transfer agent into a principal chain frame.

[0006]

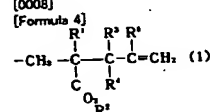
[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is offering the

acrylic (meta) polymer which the alkanyl radical is introduced into the end, and is a high ratio as compared with the conventional approach, and can introduce an alkanyl radical into an end only by carbon-carbon bonding through a hetero atom, its manufacturing method, and the hardenability constituent using them.

[0007]

[Means for Solving the Problem] It is the acrylic polymer which has the end structure which shows the acrylic (meta) polymer which an alkanyl radical combines with a chain end only by carbon-carbon bonding directly by the general formula 1 through a hetero atom (meta).

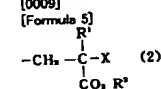
[0008]



(Among the formula, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group, or the aralkyl radical may differ from R³, R⁴, and R⁵, even if R¹ is mutually [hydrogen or a methyl group, and R²] the same at hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-10, an aryl group, or an aralkyl radical.)

The acrylic polymer which has an alkanyl radical at the end (meta) manufactures the acrylic polymer which has the end structure which shows an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound by the general formula 2 first with the polymerization method using the metal complex which uses an initiator, the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal as a catalyst (meta), and is obtained by making the organometallic compound which has an alkanyl radical react further.

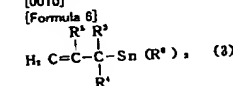
[0009]



(R¹ and R² are the same as the above among a formula.) X is chlorine, a bromine, or iodine.

As an organic metal which has an alkanyl radical, the organic tin compound shown by the general formula 3 is mentioned.

[0010]



(R³, R⁴, and R⁵ are the same as the above among a formula.) R⁶ is the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1-10.

The hardenability constituent which uses as a principal component the acrylic polymer which is obtained by such approach, and which has an alkanyl radical at the end (meta) contains the acrylic polymer and (B) hydrosilyl radical content compound which have an alkanyl radical at the (A) end (meta).

[0011]

[Embodiment of the Invention] The acrylic polymer which is shown by the general formula 1 and which has end structure (meta) is directly characterized by the alkanyl radical having combined

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

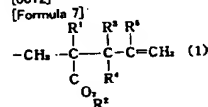
2005/11/17

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2005/11/17

with the end of a polymer only by carbon-carbon bonding through a hetero atom.

[0012]



(Among the formula, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group, or the aralkyl radical may differ from R³, R⁴, and R⁵, even if R¹ is mutually [hydrogen or a methyl group, and R²] the same at hydrogen or the alkyl group of carbon numbers 1-10, an aryl group, or an aralkyl radical.)

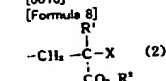
As a monomer which constitutes the principal chain of this (meta) acrylic polymer, there is especially no constraint and it can use various kinds of things. If it illustrates, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), Acrylic-acid-n-propyl, acrylic-acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic-acid-n-butyl, isobutyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid-tert-butyl, acrylic-acid (meta)-pentyl, (Meta) Acrylic-acid-n-hexyl, acrylic-acid (meta) cyclohexyl, (Meta) Acrylic-acid-n-heptyl, acrylic-acid (meta)-n-octyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic-acid (meta) acid-n-nonyl, acrylic-acid (meta) DESHURU, acrylic-acid (meta) dodecyl, acrylic-acid (meta) nonyl, (Meta) They are acrylic-acid DESHURU, acrylic-acid (meta) dodecyl, acrylic-acid (meta) phenyl, acrylic-acid (meta) toluyl, acrylic-acid (meta) benzyl, acrylic-acid (meta)-2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), etc. Even if it uses these independently and they mix and use two or more sorts, they are not cared about. Moreover, carrying out copolymerization of other vinyl system monomers, such as styrene, and alpha methyl styrene, acrylonitrile, if needed does not interfere at all.

[0013] Although hydrogen, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a cyclohexyl radical, an octyl radical, an ethylhexyl radical, a nonyl radical, a decyl group, a phenyl group, a toluyl radical, benzyl, etc. will be mentioned if the example of R³, R⁴, and R⁵ in a formula 1 is shown, although there is especially no constraint in the structure of an alkanyl radical, all of R³, R⁴, and R⁵ of the thing of hydrogen are desirable.

[0014] 60% or more of especially the rate of installation-izing of the alkanyl radical to an end is desirable 70 more% or more 60% or more.

[0015] The acrylic polymer which has an alkanyl radical at the end (meta) manufactures the acrylic polymer which has the structure which shows an organic halogenide or a halogenation sulfonyl compound by the general formula 2 first with the polymerization method using the metal complex which uses an initiator, the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal as a catalyst (meta), and is manufactured by making the organometallic compound which has an alkanyl radical react further.

[0016]

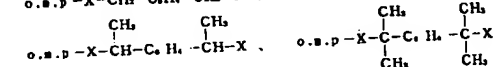


(For hydrogen or a methyl group, and R², the alkyl group of carbon numbers 1-20, an aryl group or an aralkyl radical, and X are [the inside of a formula, and R¹] chlorine, a bromine, or iodine) In the polymerization method which uses a halogenide for an end as a chain transfer agent (TEROGEN) as a manufacturing method of the acrylic polymer which has a halogen (meta), the approach using a carbon tetrachloride, carbon tetrabromide, a methylene chloride, a methylene bromide, etc. is used. However, it is also difficult to introduce a halogen into both ends certainly by this approach, while regulation of molecular weight or molecular weight distribution is difficult.

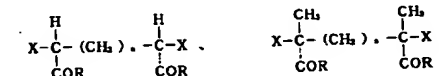
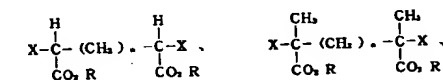
[0017] If the living radical polymerization studied recently is used to this approach, a halogen will be introduced into an end and by the high ratio (see Matyjaszewski et al., J.Am.Chem.Soc.1995, 117 and 5614, Macromolecules 1995, 28 and 7901, Science 1995, 272, and 866 or Sawamoto et al., Macromolecules 1995, and 28 and 1721). The narrow (Mw/Mn=1.1-1.5) polymer of molecular weight distribution is obtained by choosing polymerization conditions appropriately at the same time molecular weight is controllable with the preparation ratio of a monomer and an initiator, since a polymerization advances in living, though these approaches are radical polymerizations.

[0018] In this living radical polymerization, an organic halogenide, the organic halogenide (for example, the ester which has a halogen in an alpha position and the compound which has a halogen in the benzylic position) which has reactant high carbon-halogen association especially, or a halogenation sulfonyl compound is used as an initiator. In order to obtain the acrylic (meta) polymer of cross-linking using this polymerization method, the organic halogenide which has two or more start points, or a halogenation sulfonyl compound is used as an initiator. It will be

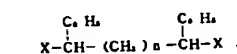
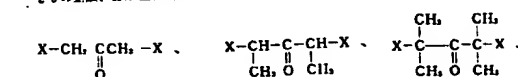
(Formula 9) if it illustrates concretely,
o.s.p -X-CH₂-C₆H₄-CH₂-X



(式中、C₆H₄はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0~20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

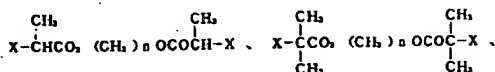
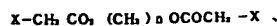
[Formula 10]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

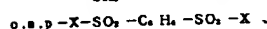
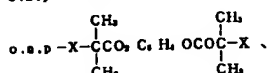
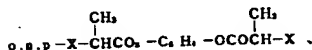
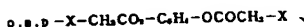
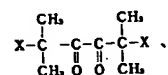
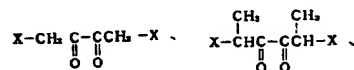
2005/11/17

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie

2005/11/17



(式中、nは0~20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

as mentioned.

[0019] As a catalyst, the metal complex which uses the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal is used. As a metal kind, univalent copper, a divalent ruthenium, and divalent iron are especially suitable, it illustrates concretely — if it becomes — as a copper compound — a cuprous oxide, the first copper of an acetic acid, the first copper of perchloric acid, etc. When using a copper compound, in order to raise catalytic activity, ligands, such as a 2 and 2'-bipyridyl and its derivative, 1, 10-phenanthroline, and its derivative, are added. Moreover, the tris triphenyl phosphine complex (RuCl₂(PPh₃)₃) of divalent ruthenium chloride is also suitable as a metal kind, and in order to raise catalytic activity, aluminum compounds, such as thoria RUKOKI sil minium, are added. Furthermore, the tris triphenyl phosphine complex (FeCl₂(PPh₃)₃) of divalent ferric chloride is also suitable as a catalyst. If these polymerization methods are used, a halogen will be ideally introduced into the halt end of all macromolecule chains.

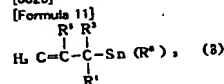
[0020] A polymerization can be performed in a non-solvent or various kinds of solvents. Moreover, a polymerization can be performed in room temperature -200 degree C, and is 50-150 degrees C preferably.

[0021] The acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end (meta) is obtained by

changing into an alkenyl radical the halogen of the acrylic polymer which has a halogen at the end (meta) obtained by the above-mentioned polymerization.

[0022] Various kinds of organometallic compounds which have an alkenyl radical are made to act to the acrylic polymer which has the end structure shown by the general formula 2 as such an approach (meta), and the method of changing a halogen into an alkenyl radical is mentioned. As such an organometallic compound, an organic lithium, organic sodium, an organic potassium, organic magnesium, organic tin, organic zinc, organic copper, etc. are mentioned. It reacts to the halogen and selection target of a general formula 2 especially, and organic tin and organic copper are desirable at the point that reactivity with a carbonyl group is low. As an organic tin compound which has an alkenyl radical, although there is especially no limit, the compound shown by the general formula 3 is desirable.

[0023]



(R³, R⁴, and R⁵ are the same as the above among a formula.) R⁶ is the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1-10.

If the example of the organic tin compound of a formula 3 is shown, allyl compound tributyl tin, allyl compound trimethyl tin, ant RUTORI (n-octyl) tin, ant RUTORI (cyclohexyl) tin, etc. will be illustrated. You may add in the middle of the polymerization of an acrylic (meta) monomer, and once it isolates the acrylic polymer which has the end structure of a general formula 2 (meta), it may be made to react anew, since the alkenyl radical content organic tin compound shown by the general formula 3 reacts by the end halogen and radical device of a general formula 2. In the case of the latter, a reaction advances only with heating, but in order to promote a reaction, the metal complex which uses a radical initiator or the 8th group of the periodic table, nine groups, ten groups, or 11 group element as a central metal may be added as a catalyst.

[0024] As a radical initiator, there is especially no limit and it can use various kinds of things. If it illustrates, G t-butyl peroxide, 2, the 5-dimethyl-2, 5-Jl (t-butylperoxy) hexane, 2, the 5-dimethyl-2, 5-Jl (t-butylperoxy)-3-hexyne, Dialkyl peroxide like dicumyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, alpha, and alpha'-screw (t-butylperoxy) isopropylbenzene, Benzoyl peroxide, p-chloro benzoyl peroxide, m-chloro benzoyl peroxide, 2, 4-dichlorobenzoyl peroxide, diacyl peroxide like lauroyl peroxide, Peroxy-acid ester like perbenzoic-acid-t-butyl, fault Jl carbonic acid disopropyl, Peroxi dicarbonate [like fault Jl carbonic acid G 2-ethylhexyl], 1, and 1-Jl (t-butylperoxy) cyclohexane, 1, and 1-Jl (t-butylperoxy) - Peroxy ketal like a 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane etc. is mentioned.

[0025] As a metal kind, univalent copper, a divalent ruthenium, and divalent iron are especially suitable. It illustrates concretely — if it becomes — as a copper compound — a cuprous chloride and bromination — the first copper, a cuprous iodide, a cuprous cyanide, a cuprous oxide, the first copper of an acetic acid, the first copper of perchloric acid, etc. are used. Under the present circumstances, in order to raise catalytic activity, ligands, such as a 2 and 2'-bipyridyl and its derivative, 1, 10-phenanthroline, and its derivative, are added. Moreover, the tris triphenyl phosphine complex (RuCl₂(PPh₃)₃) of divalent ruthenium chloride is also suitable as a metal kind, and in order to raise catalytic activity, aluminum compounds, such as thoria RUKOKI sil minium, are added. Furthermore, the tris triphenyl phosphine complex (FeCl₂(PPh₃)₃) of divalent ferric chloride is also suitable as a catalyst.

[0026] The acrylic polymer which is obtained by the above-mentioned approach and which has an alkenyl radical at the end (meta) can make this the hardenability constituent used as base resin.

[0027] A hardenability constituent contains the acrylic polymer and (B) hydrosilyl radical content compound which have an alkenyl radical at the (A) end (meta).

[0028] (A) The acrylic polymer which has an alkenyl radical at the end of a component (meta)

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eije

2005/11/17

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eije

2005/11/17

JP.09-272715A [DETAILED DESCRIPTION]

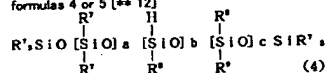
7/11 ページ

JP.09-272715A [DETAILED DESCRIPTION]

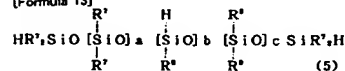
8/11 ページ

may be used independently, or two or more kinds may be mixed and it may be used. Moreover, although there is especially no limit about the molecular weight, it is desirable that it is in the range of 500-50000. The original property of an acrylic (meta) polymer is it hard to be discovered that molecular weight is 500 or less, and hyperviscosity or solubility becomes it low that it is 50000 or more very much, and handling becomes difficult.

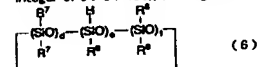
[0029] (B) As a hydrosilyl radical content compound of a component, there is especially no limit and it can use various kinds of things. Namely, the chain-like polysiloxane expressed with general formulas 4 or 5 (**12)



[Formula 13]



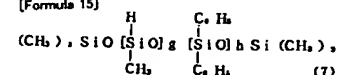
It is the cyclosiloxane (**14) expressed with (as for the inside R⁷ and R⁸ of a formula 0<=a<100 and b show 2<=b<100, and c shows [the alkyl group of carbon numbers 1-6 or a phenyl group, and R⁹/the alkyl group of carbon numbers 1-10 or an aralkyl radical, and a] the integer of 0<=c<100), and a general formula 6.



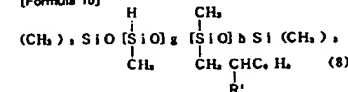
(It is the same as the above the inside R⁷, R⁸, and R⁹ of a formula.) d = 0<=d<8 and e = 2<=e<10 and f = the integer of 0<=f<8 — being shown — 3<=d+e+f<10 [and] — it is — it can use.

[0030] Even if it uses these independently and they mix and use two or more sorts, they are not cared about. The chain-like siloxane which has a phenyl group from a viewpoint of compatibility with an acrylic polymer (meta) and which is shown by general formulas 7 and 8, and the cyclosiloxane shown by general formulas 9 and 10 are desirable also in these siloxanes.

[0031]
[Formula 15]

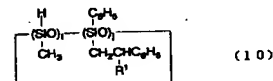
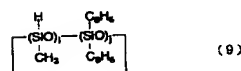


[Formula 18]



(Among a formula, in hydrogen or a methyl group, and g, 2<=g<100 and h show the integer of 0<=h<100, and C₆H₅ show [R¹] a phenyl group)

[Formula 17]



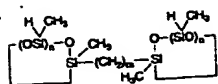
(R¹ is the same as the above among a formula.) The integer whose i is 2<=i<10 and whose j is 0<=j<8 and 3<=i+j<10, and C₆H₅ are a phenyl group.

(B) As a curing agent which has at least two or more hydrosilyl radicals of a component, the compound which is made to carry out the addition reaction of the hydrosilyl radical content compound shown in formulas 4-10 to the low molecular weight compound which has two or more alkenyl radicals in a molecule also after a reaction as some hydrosilyl radicals remain, and is obtained can also be used further. As a compound which has two or more alkenyl radicals, various kinds of things can be used into a molecule. If it illustrates, carbonate system compounds, such as ester system compounds, such as ether system compounds, such as — diaryl bisphenol A, and hydrocarbon system compound [such as 1, 4-pentadiene, 1, 5-hexadiene, 1, 6-heptadiene, 1, 7-octadiene, 1, 8-nonadiene, 1, 9-deca diene, 1, 10, and O'3, 3'-diaryl bisphenol A, diallyl phthalate, diallyl isophthalate, triallyl trimellitate, and tetra-allyl compound pyromellitate, and diethylene-glycol diaryl carbonate, will be mentioned.

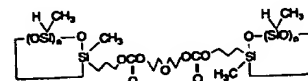
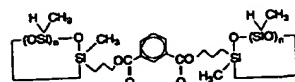
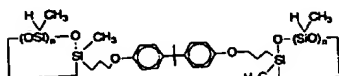
[0032] This compound can be obtained by dropping slowly the alkenyl radical content compound mentioned to the bottom of existence of a hydrosilylation catalyst, and a top to the hydrosilyl radical content compound of the excessive amount shown in formulas 4-10. In consideration of the compatibility to the polymer of the (A) component, the following are still more desirable among such compounds in the acquisition ease of a raw material, and the ease of carrying out of removal of the siloxane used superfluously.

[0033]

[Formula 18]



(n は2~4の整数、 m は5~10の整数)



Although a polymer (A) and a curing agent (B) are mixable at a rate of arbitration, it is desirable that the mole ratio of an alkyl radical and a hydrosilyl radical is in the range of 0.2 from the field of hardenability, and it is still more desirable that it is especially 2.5-4.0, if smaller [if a mole ratio becomes five or more, only a hardened material with inadequate hardening and small reinforcement with stickiness will be obtained, and] then 0.2, since a hydrosilyl radical [activity / in a hardened material / after / hardening] remains in large quantities, a crack and a void occur, it will be uniform and a hardened material with reinforcement will not be obtained. Although the hardening reaction of a polymer (A) and a curing agent (B) advances by mixing and heating two components, a hydrosilylation catalyst is added in order to advance a reaction more quickly. As such a hydrosilylation catalyst, radical initiators, such as organic peroxide and an azo compound, and a transition metal catalyst are mentioned. There is especially no limit as a radical initiator, and what was already indicated can be used suitably. Moreover, as a transition metal catalyst, a complex with the ring which made support, such as a platinum simple substance, an alumina, a silica, and carbon black, distribute a platinum solid-state, chloroplatinic acid, chloroplatinic acid, alcohol, an aldehyde, a ketone, etc., a platinum-olefin complex, and a platinum (0)-divinyl tetramethyl siloxane complex are mentioned, for example. As an example of catalysts other than the platinum compound, RhCl (PPH₃)₃, RhCl₃, RuCl₃, IrCl₃, FeCl₃, AlCl₃, PdCl₂ and H₂O, NiCl₂, and TiCl₄ grade are mentioned. These catalysts may be used independently, and it does not matter even if it uses two or more kinds together. Although there is especially no limit as an amount of catalysts, it is good for using in the range of 10⁻¹ to ten to 8 mol or less in the range of 10⁻³ to ten to 6 mol often and preferably to one mol of alkyl radicals of the (A) component. If fewer than ten to 8 mol, hardening will not fully advance. Moreover, since the hydrosilylation catalyst is expensive, it is desirable not to use ten - one or more mols.

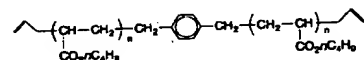
[0034] The uniform hardened material excellent in deep part hardenability is obtained without being accompanied by phenomena, such as foaming, if a hydrosilylation catalyst is mixed and stiffened two components (A) of this invention, (B), and if needed. Although there is especially no

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

JP 09-272715.A [DETAILED DESCRIPTION]

11/11 ページ



1, 1 and 3 of the multiple-valued hydrogen silicon compound shown with creation of example 3 hardened material, net Por (butyl acrylate) refined in the example 2 in a bottom type, and zerovalent platinum, 3-*tert*-butyl-1 and 3-divinyl disiloxane complex (8.3x10⁻⁹ mol/L xylene solution) was often mixed. The amount from which, as for the amount of the multiple-valued hydrogen silicon compound used, the alkyl radical of a polymer and the hydrosilyl radical of a hydrogen silicon compound become 1/2 by the mole ratio, and the amount of the platinum compound into 10⁻³ by the mole ratio to the alkyl radical of a polymer.

catalyst used were made into 10–3Eq by the mole ratio to the alkenyl radical of the polymer. The curing of the catalyst was carried out at 130°C for 25 min. The curing of the catalyst was performed on the 130-degree C hot plate. Thus, it was 25 minutes, when the hardening trial was performed on the 130-degree C hot plate. For some obtained constituents and the gelation time was measured. Moreover, it was deaerated under reduced pressure of the remaining constituents, heat hardening was slushed and carried out to shattering, and the rubber-like hardened material was obtained. It was 40%, when the hardened material was immersed in toluene for 24 hours and the gel molar fraction was measured from a weight change (before and after).

[Effect of the Invention] Since the alkenyl radical is introduced into the chain end by only carbon-carbon bonding through the hetero atom and the acrylic (meta) polymer of this invention has this alkenyl radical by the high ratio, it can obtain the hardened material which was excellent in the hardening property.

[Translation done.]

limit about hardening conditions, generally it is good to harden (0 degree C - 200 degrees C) at 30 degrees C - 150 degrees C preferably for 10 seconds to 24 hours. At 80 degrees C - 150 degrees C elevated temperature, what is hardened in a short time of 10 seconds - about 1 hour is obtained especially. The description of a hardened material can be broadly created from a rubber-like thing to a resin-like thing, although it is dependent on the principal chain frame and molecular weight of the polymer of (A) component to be used, and the curing agent of the (B) component. If the concrete application of the hardened material obtained from this constituent is mentioned, there will be a sealing material, adhesives, adhesion material, elastic adhesives, a coating powder coatings, for the potting material for electric electrons, a film, a molding materials, an artificial marble, etc.

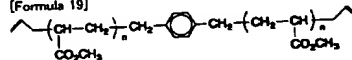
(Example) Although the concrete example of this reaction is shown below, this reaction is not limited to the following example.

Initiated to the following example.

[0035] To the pre-pressure glass reactor of example 130mL, it is a methyl acrylate (5 mL), [0035] 4.78g, 55.6mmol, alpha, and alpha'-dibromo-para xylene (292mg) 1.11mmol(a) and bromination — a first copper (159mg, 1.11mmol, 2) and 2'-bipyridyl (518mg, 3.3mmol) and ethyl acetate (4mL) and an acetonitrile (1mL) were taught, and after the line removed dissolved oxygen taken, the sealed tube of the vacuum devolatilization was carried out. Mixture was heated at 130 degrees C and made to react for 2.7 hours. After cooling to a room temperature, allyl compound tributyl tin (0.82mL, 2.68mmol) was added, and it was made to react at 80 degrees C for 6 hours. Mixture was diluted with ethyl acetate (20mL), and after filtering the generated insoluble solid-state, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na2SO4, and volatile matter was distilled off under reduced pressure. The rough product was melted to a small amount of acetone, it reprecipitated twice by the hexane, and the polymethylacrylate which has an alkyl radical in the both ends shown in a bottom type was obtained (yield of 2.80g). In GPC measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular weight of a polymer was 7000, and molecular weight distribution were 1.28. Moreover, the alkyl radical introduced into per oxygen 1 molecule is 1H. From NMR analysis, they were 1.7 pieces.

[0036]

[Formula 19]



To the proof-pressure glass reactor of example 230mL, it is butyl acrylate (5 mL), 4.47g, 34.3mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylylene (180mg) 0.685mmol(s) and bromination — the first copolymer (98mg, 0.685mmol) The sealed tube was carried out, after having taught a 2 and 2'-bipyridyl (212mg, 1.37mmol) and ethyl acetate (4mL), and an acetonitrile (1mL), blowing nitrogen 10 minutes or more and removing dissolved oxygen. Mixture was heated at 130 degrees C and made to react for 1 hour. After cooling to a room temperature, allyl compound tributyl tin (0.51mL, 1.64mmol) was added, and it was made to react at 130 degrees C for 1 hour. Mixture was diazotized with ethyl acetate (20mL), and after filtering the generated insoluble solid-state, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na2SO4, volatile matter was distilled off under reduced pressure, and the polyacrylic acid butyl which has an alkeryl radical in the both ends shown in a bottom type was obtained (yield of 4.48g). The rough product was dissolved in toluene, and a polymer and equivalent silicic acid aluminum (the product made from consonance chemistry: KYO WORD 700PEL) were added, it stirred for 2 hours, and the minute impurities in a polymer were removed. In GPC measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the refined polymer was 6300, and molecular weight distribution were 1.57. Moreover, the alkeryl radical introduced into 1,4-oxadiazole is 1H. From NMR analysis, they were 2.17 pieces.

[0037]

[Formula 20]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2005/11/17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: Small print

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.